

原著論文

硝酸塩センサーを用いたノリ漁場栄養塩モニタリング

高木秀蔵^{*1}・清水泰子^{*1}・阿保勝之^{*2}・柏 俊行^{*3}Nutrient Monitoring on Nori (*Pyropia*) Farm Using an Automatic Nitrate Sensor

Shuzo TAKAGI, Yasuko SHIMIZU, Katsuyuki ABO and Toshiyuki KASHIWA

Recently in the Bisan-Seto sea area, decreasing concentrations of dissolved inorganic nitrogen (DIN) have led to frequent color degradation of Nori (*Pyropia*). Investigations have been conducted to determine the potential for using an automatic nitrate ($\text{NO}_3\text{-N}$) sensor to monitor DIN in nori farms in this area. The main component of DIN when the color is degrading has been $\text{NO}_3\text{-N}$, and the concentrations of $\text{NO}_3\text{-N}$ and DIN have shown roughly the same values. In the present study, there was a correlation between the $\text{NO}_3\text{-N}$ sensor values and actual measured $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations, with the relation being ($r=0.86$), $y=0.81 \times x - 3.3$ ($p < 0.05$; y : actual measured concentration, x : sensor value). When the salinity decreased, the sensor value increased, and the intermittent flow of riverine water caused the changes in $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration. It was concluded that DIN monitoring with an $\text{NO}_3\text{-N}$ sensor could be used in coastal areas such as this region.

2012年7月25日受付, 2012年10月16日受理

近年, 日本各地で海水中の栄養塩不足に伴うノリ (*Pyropia*) の色落ちが発生し, ノリ生産者に大きな被害をもたらしている¹⁾。ノリの色落ちとは, 葉体中に含まれるフィコシアニン, フィコエリトリン, カロテノイドといった光合成色素が減少し, 本来黒色であるノリの葉体が薄い茶褐色となる現象で²⁾, 色落ちしたノリから作られた乾のりの製品価値は著しく低い。色落ちの原因となる栄養塩成分としては, 東京湾ではリン, 有明海では窒素とされているが^{3,4)}, 瀬戸内海では経験的に, 溶存態無機窒素 (DIN) 濃度が $3 \mu\text{M}$ を下回ると色落ちが始まると言われている⁵⁾。なお, DIN とは一般に硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$), 亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$), アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) の合計値で示される。

ノリ漁期における海水中の DIN 濃度は, 競合する植物プランクトン等による取り込み, 河川等陸域からの栄養塩供給の減少, 隣接海域からの貧栄養水塊の流入によって急激に減少し⁶⁾, その結果としてノリの色落ちも

突然発生する。

色落ちが始まる直前にノリを収穫することが出来れば, 色落ち被害を軽減することができる。そのため, ノリの生産がおこなわれている地域の公設研究所では, ノリ漁場周辺の栄養塩の調査を実施し, その結果を定期的に漁業者に情報提供している。栄養塩のモニタリングは, 多くの場合, オートアナライザー等の連続流れ式栄養塩分析装置を用いて行い⁷⁾, 1. 現場での採水, 2. 分析機関への持ち込み, 3. ろ過等の前処理, 4. 試薬調整, 5. 機器分析, 6. 分析結果の整理, 7. ホームページ等への掲載および漁業関係団体へのデータ送付という流れで行う。この方法は, サンプルの採取時における確実なデータが得られる一方で, 多くの手間がかかり, モニタリング頻度が制限される。その結果, DIN 濃度の低下時期を見逃し, 色落ち被害の軽減に十分に貢献できないことも多い。

労力を低減しつつモニタリングの頻度を上げる方法の

*1 岡山県農林水産総合センター水産研究所

〒701-4303 岡山県瀬戸内市牛窓町鹿忍 6641-6

Okayama Prefectural Technology Center for Agriculture, Forestry and Fisheries, Research Institute for Fisheries Science, Setouchi, Okayama 701-4303, Japan

shiyuuzou_takagi@pref.okayama.lg.jp

*2 独立行政法人水産総合研究センター瀬戸内海区水産研究所

*3 株式会社 CT & C

一つとして、現場設置型の $\text{NO}_3\text{-N}$ の測定装置の使用が考えられる。これらの装置は、現場海水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を直接測定することから、現場採水とサンプルの持ち込みを必要としない。また、連続モニタリングも可能である。ところが、これまでの測定装置は、ノリの色落ちが見られる低濃度域の精度は十分ではない上に、装置は大型で現場に簡単に設置できなかつた⁸⁾。加えて、設置型の装置のセンサー部は汚れに弱く、海中に長期間設置する場合には、定期的なメンテナンスが必要であることが多い。

近年、開発された紫外線吸光度方式の硝酸塩センサーは、小型・軽量であるにも関わらず、外洋の低濃度域において十分な精度を有することが確認されている⁹⁾。一方、ごく短いスパンで栄養塩濃度が変化する上に、高濁度の沿岸域における精度は不明であり、センサー部の汚れと精度の関係についても分かっていない。加えて、DIN の一つの成分に過ぎない $\text{NO}_3\text{-N}$ の増減が、DIN の濃度変化を反映することを確認する必要がある。

本研究では、まず、色落ちによる大きな被害を受けている備讃瀬戸の東部のノリ漁期における DIN 濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の関係を調べた。つぎに、ノリ漁場に硝酸塩センサーを設置してセンサーの連続データを得るとともに、オートアナライザーにより測定した $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度との比較を行い、硝酸塩センサーを用いた栄養塩モニタリングの可能性を調べた。

材料と方法

備讃瀬戸中央部のノリ漁期の栄養塩濃度の特徴 定期調査として、2008 年 1 月から 2011 年 3 月までの間、毎月

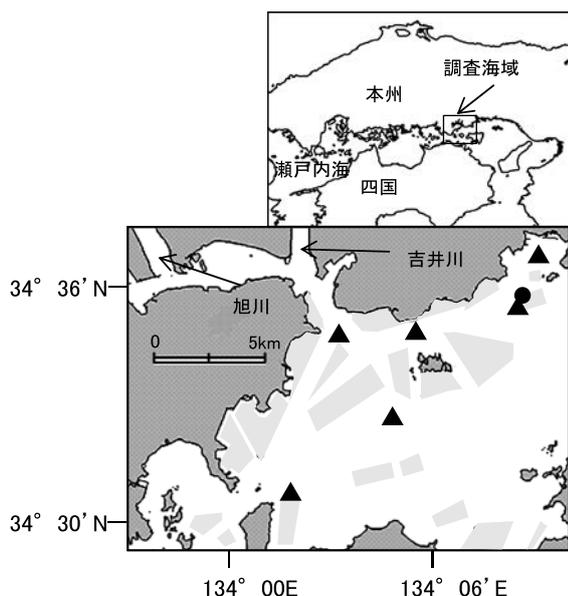


図 1. 調査場所
 ▲：定期調査測点
 ●：硝酸塩センサーの設置場所
 ■：ノリ漁場

一回、図 1 に示す 6 測点において、表面水の採水を行った。採取した海水は、研究所において GF/C フィルター (Whatman 社製) で濾過した。濾液はオートアナライザー QuAatro 2HR (BL-Tech 社製) による栄養塩分析に供し、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ を分析した。これらの合計を DIN とした。

硝酸塩センサーを用いた現場観測 2010 年 12 月 20 日から 2011 年 1 月 20 日までの間、図 1 に示す備讃瀬戸のノリ漁場標識灯の海面下 50 cm の層に硝酸塩 ($\text{NO}_3\text{-N}$) センサー ISUS V3 (Satlantic 社製 以下：センサー) を設置した。センサーは直径 15 cm、長さ 60 cm の円柱状で、水中重量は約 1.2 kg と軽量である (図 2)。そのため、ほぼ同サイズのバッテリーを含めても設置には特殊な設備は必要としない。今回は、直径 10 mm のクレモナロープのみを用いて係留した。

センサーは 200 nm から 400 nm の間の波長の紫外線を多数照射し、それらの減衰率をもとに $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を計算する。観測は、2 時間に 1 回とした。なお、KANSO テクノス社製の $\text{NO}_3\text{-N}$ の標準溶液 (塩分：34.88, $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度：42.82 μM) を超純水で 4 段階に希釈し (表 1)、希釈水と超純水を用いてセンサー値の較正を行った。設置期間中はセンサーのメンテナンスは実施していない。

また、センサーの設置期間中、センサーの直近に水温・塩分自動観測計 Compact-CT (JFE アドバンテック社製) を設置し、10 分に 1 回、水温、塩分のデータを取得した。

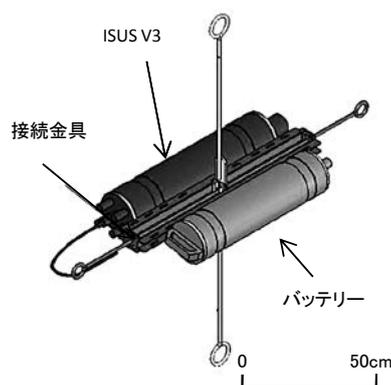


図 2. 本研究で設置した硝酸塩センサー ISUS V3

表 1. 標準溶液および較正に使用した希釈水と超純水

	塩分	$\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 (μM)
希釈水①	17.22	21.41
希釈水②	12.30	15.29
希釈水③	8.61	10.70
希釈水④	1.72	2.14
超純水	0.00	0.00
標準溶液	34.45	42.81

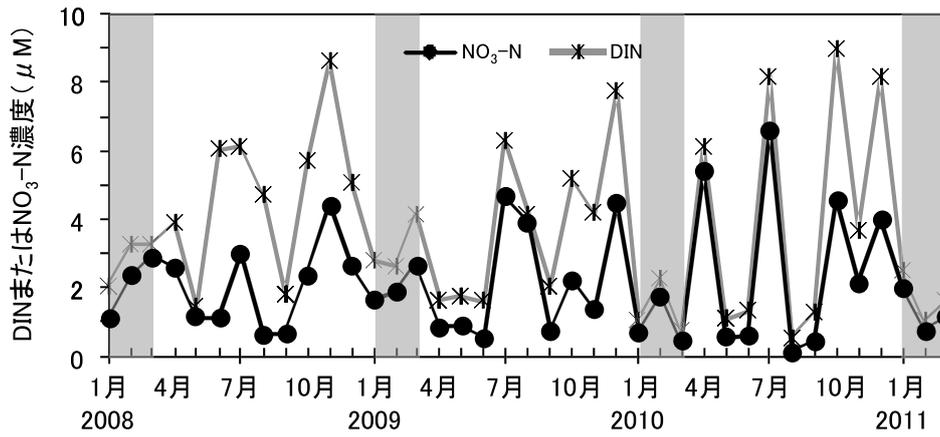


図3. 2008年1月から2011年3月までの定期調査におけるNO₃-N濃度およびDIN濃度の平均値の推移(各年ともに1月から3月について網掛けで示した)

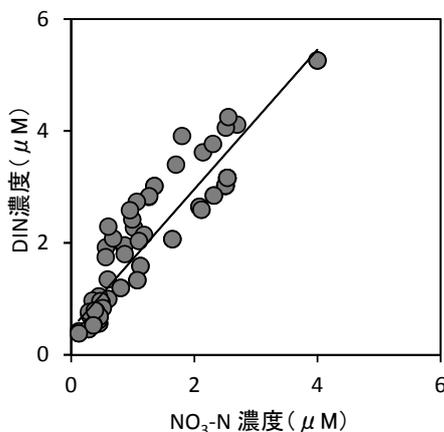


図4. 定期調査における1月から3月までのNO₃-N濃度とDIN濃度の関係

センサーの設置場所における栄養塩の実測調査 2010年12月6日から2011年1月27日までの間、3日に一回程度の頻度で合計16回、センサー設置場所の海面下50cmで採水を行い、オートアナライザーの分析用サンプルとした。なお、センサーの設置期間中の9回については、センサーのデータ取得時間に合わせて採水を行った。採取した海水は研究所に持ち帰り、先に示した方法によりDINとNO₃-Nの分析を行った。

結 果

備讃瀬戸中央部のノリ漁期の栄養塩濃度の特徴 備讃瀬戸中央部のDIN濃度とNO₃-N濃度について見ると、両値ともに明確な季節変動を示し、10月から12月は高位で推移した(図3)。その後、急激に低下し、ノリ養殖の盛期である1月から3月は低位で推移した。2008年2月と3月、2009年3月を除くと、いずれの年も1月から3月のDIN濃度は3μM以下であった。

1月から3月までのすべての測点におけるDIN濃度とNO₃-N濃度の値($n=72$)を用いて、両者の関係を見たところ、DINの主成分はNO₃-Nであり(図4)、DIN

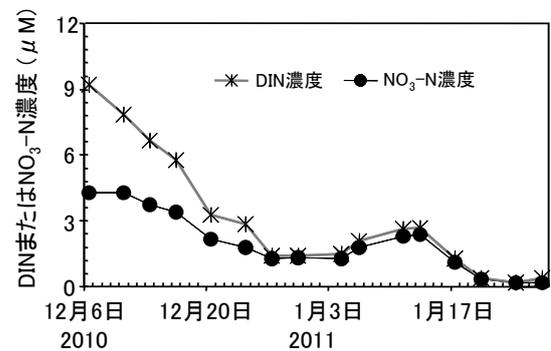


図5. 2010年12月6日から2011年1月27日までのセンサーの設置場所におけるNO₃-N濃度およびDIN濃度の推移

濃度とNO₃-N濃度の間に有意($r=0.92$)な相関が見られた($p<0.01$ $y=1.25 \times x+0.46$ y :DIN濃度, x :NO₃-N濃度)。

センサーの設置場所における栄養塩の実測調査 センサーの設置場所におけるDINおよびNO₃-Nの実測値の推移をみると、NO₃-N濃度は、12月6日には4.3μMであったが、徐々に低下し、1月4日には1.3μMとなった(図5)。その後、1月13日に2.4μMまで増加したが再び減少し、1月20日には0.4μMとなった。DIN濃度は、観測開始時には9.2μMであったが、徐々に低下し、12月24日に3μMを下回り、1月4日に1.5μMとなった。その後、1月13日には2.7μMまで増加したが、再び減少し、1月20日には0.4μMとなった。

NO₃-NとDINの関係を見たところ、12月27日以前についてはDINとNO₃-N濃度の間に明確な差が見られたが、DIN濃度が減少した12月27日以降は、DINとNO₃-N濃度の差はほとんど見られなくなった。ノリ養殖の盛期となる1月以降では、DINの主成分はNO₃-Nであり、先に示した備讃瀬戸におけるノリ漁期の特徴を反映していた。

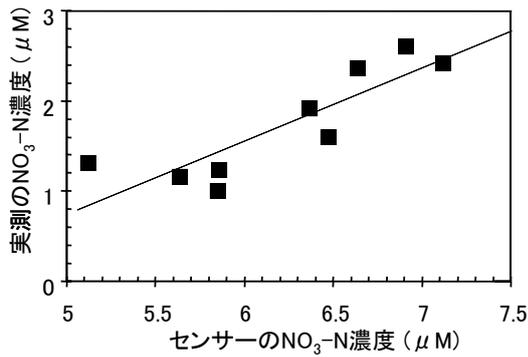


図6. 硝酸塩センサーを用いたNO₃-N濃度とオートアナライザーによるNO₃-N濃度実測値の関係

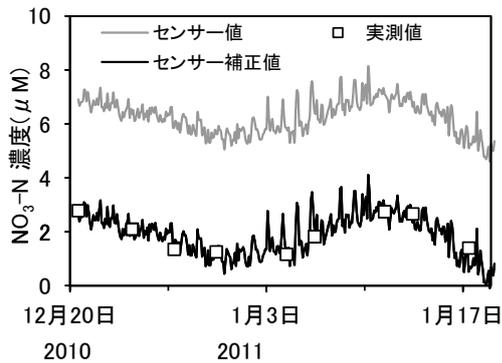


図7. 2010年12月20日から2011年1月20日までのセンサー値、センサー補正值および同期間中の実測値

硝酸塩センサーを用いた現場観測 硝酸塩センサーのNO₃-N濃度（以下：センサー値）と実測のNO₃-N濃度の間には有意($r=0.86$)な相関がみられ($p<0.05$, $y=0.81 \times x - 3.30$, y : 実測値, x : センサー値), センサー値は実測値よりも高かった(図6)。この相関式を用いて補正したセンサー補正值, センサー値およびNO₃-N実測値の推移をみると, 実測値とセンサーの補正值はほぼ同様の推移を示した(図7)。また, センサー値は, 一日の間に1~1.5 μM程度の増減を示しながら推移していた。

この短時間の間に見られたセンサー値の増減理由を検討するため, 2011年1月2日から1月6日までの塩分とセンサー補正值の推移を見たところ, 同期間中の塩分は, 概ね32.4程度で推移していた(図8)。その中で, 一日に1回, 間欠的に32.0程度まで低下する傾向があり, この時にセンサー補正值の上昇が見られた。

考 察

本調査海域のDIN濃度は, 12月から1月にかけて急速に減少し(図3), ノリ養殖の盛期におけるDINの主成分はNO₃-Nであった(図4)。また, センサーの設置場所でもDIN濃度の低下時にはNO₃-NとDINはほぼ同

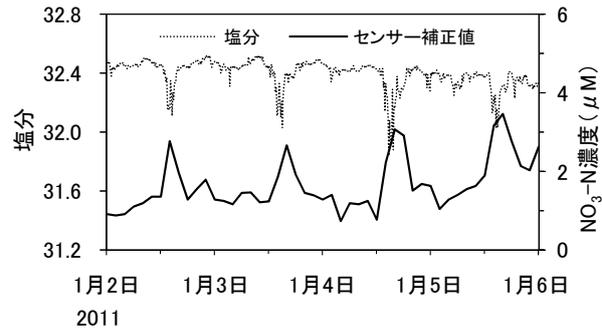


図8. 2011年1月2日から1月6日までの塩分とセンサー補正值の推移

じ値を示した(図5)。小林ら¹⁰⁾は, 大阪湾を除く瀬戸内海では, 秋から冬に無機態窒素が硝化され, 1月から4月にはDINとNO₃-Nがほぼ同じ値となることを示しており, 本調査場所のノリ漁場周辺海域でも同様の現象が見られた。また, 有明海でも, 冬季にはNO₃-NがDINの主成分となることが分かっている¹¹⁾。これらのことは, わが国の主要なノリ漁場である瀬戸内海と有明海のノリ養殖の盛期では, NO₃-Nの測定値がほぼDINを反映しているとみてよいことを示している。

NO₃-N実測値と比較してセンサー値は高い値を示した(図6)。低波長の光は, 有色溶存有機物(CDOM)によって吸収されることが知られており^{12,13)}, 本調査時においても, CDOMが紫外線を吸収したために現場海水のNO₃-N濃度を過大に評価したと考えた。今回, CDOMをほとんど含んでいない標準溶液と超純水を用いて較正を行ったことから(表1), 現場でのデータ採取時には, その影響を受けたと考えられた。一方, 実測値とセンサー値は直線的に回帰していたことから, センサー値に影響を与えたCDOMの量は設置期間を通じて一定量で推移していたと考えられた。このことは, 瀬戸内海では, 赤潮発生時を除くとCDOMの量は一定であるとした研究¹⁴⁾と一致する。

設置型の測器においては, 室内での較正を十分に行っても現場との水質の違いによって, 実測値との間に誤差が生じるケースは多い。そのため, 同測器をはじめ現場で使用する際には, 定期的の実測データを得て補正を行う必要がある。

センサーを用いたNO₃-Nの連続モニタリングにおいて, ごく短い期間に1~1.5 μM程度の増減が見られ(図7), 塩分の低下時にNO₃-N濃度が増加した(図8)。図1に示した河口域のノリ漁場では, 塩分とDIN濃度の間に相関関係があり, 旭川, 吉井川由来の河川水の到達時に間欠的に栄養塩が供給されることが分かっている¹⁵⁾。このことから, 今回見られたセンサー値の増減は, 河川からの間欠的なNO₃-N供給を捉えたものと考えられた。

我が国におけるノリ養殖の多くは沿岸域で行われており, 沿岸域の栄養塩濃度はごく短い期間で大きく変動する¹⁶⁾。また近年, 間欠的に供給される栄養塩をノリが利

用できることが分かり^{17,18)}、ごく短時間の栄養塩供給により色調が維持できることが分かってきた。すなわち、現状の散発的な採水に依存したモニタリングでは、パルスの栄養塩濃度の変化を捉えられないため、ノリの色落ち対策として十分な情報を提供できていない可能性を示唆する。今後は、本報で示したような現場設置型の連続モニタリングによって正確な栄養塩濃度を把握する必要がある。

また、今回、約一ヶ月間、メンテナンスを実施しなかったにもかかわらず、十分な精度のデータを得ることができた。このことから、生物による付着の少ない冬のノリ漁期中であれば、一度設置すれば、海上での清掃作業を行うことなく、DIN 濃度のモニタリングができると考えられた。

謝 辞

本研究は平成 22 年度水産庁委託事業「沿岸海域の栄養塩管理技術開発委託事業」の成果の一部を示した。また、本研究を行うにあたり、協力して頂いた関係漁協の方々に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 渡邊康憲 (2009) ノリ養殖と珪藻赤潮・栄養塩. 海洋と生物, **31**, 112-117.
- 2) 有賀祐勝 (1980) スサビノリの色彩と色素. 遺伝, **34**, 8-13.
- 3) 石井光廣・長谷川健一・松山幸彦 (2008) 東京湾のノリ生産に影響を及ぼす環境要因: 栄養塩の長期変動および最近の珪藻赤潮発生の影響. 水産海洋研究, **72**, 22-29.
- 4) 川口 修・山本民次・松田 治・橋本俊也 (2004) 水質の長期変動に基づく有明海におけるノリおよび珪藻プランクトンの増殖制限元素の解明. 海の研究, **13**, 173-183.
- 5) 渡邊康憲・川村嘉応・半田亮司 (2004) ノリ養殖と栄養塩ダイナミックス. 沿岸海洋研究, **42**, 47-54.
- 6) 多田邦尚・藤原宗弘・本城凡夫 (2010) 瀬戸内海の水質環境とノリ養殖. 分析化学, **59**, 945-955.
- 7) 株式会社ビーエルテック (2009) 「連続流れ分析法～自動化学分析 CFA の基礎から環境分析まで」. 株式会社環境新聞社, 東京, 10-36 pp.
- 8) 武岡英隆・速水祐一・兼田淳史・松下太郎・紀本岳志・渡辺浩三・藤川淳一 (2001) 瀬戸内海の栄養塩環境の長期自動モニタリング. 沿岸海洋研究, **38**, 91-97.
- 9) JOHNSON, K. S., and L. J. COLETTI (2002) In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean. *Deep-Sea Res.*, **49**, 1291-1305.
- 10) 小林志保・藤原建紀・原島 省 (2007) 瀬戸内海における溶存態無機窒素の季節・経年変動とその要因. 沿岸海洋研究, **44**, 165-175.
- 11) 速水祐一・山本浩一・濱田孝治・郡山益美・古賀あかね・吉野健児・吉田 誠・片野俊也・山口創一 (2009) 有明海奥部における栄養塩濃度分布の季節変化. 土木学会論文集, **65**, 991-995.
- 12) BRICAUD, A., A. MOREL, and L. PRIEUR (1981) Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnol. Oceanogr.*, **26**, 43-53.
- 13) HOJERSLEV, K. N. and E. AAS (2001) Spectral light absorption by yellow substance in the Kattegat-Skagerrak area. *Oceanologia*, **43**, 39-60.
- 14) SUKSOMJIT, M., S. NAGAO, K. ICHIMI, T. YAMADA, and K. TADA (2009) Variation of dissolved organic matter and fluorescence characteristics before, during and after phytoplankton bloom. *J. Oceanogr.*, **65**, 835-846.
- 15) 高木秀蔵・難波洋平・藤沢節茂・渡邊康憲・藤原建紀 (2012) 備讃瀬戸に流入する河川水の広がりノリ漁場への栄養塩供給. 水産海洋研究, **76**, 197-204.
- 16) 藤原建紀・駒井幸雄 (2009) 沿岸海域の栄養塩動態. 海洋と生物, **31**, 134-140.
- 17) 高木秀蔵・清水泰子・草加耕司・藤沢節茂・藤原宗弘・渡邊康憲・藤原建紀 (2012) 河川から間欠的に供給される栄養塩供給によるノリ色調の回復. 日水誌, **78**, 246-255.
- 18) 藤原宗弘 (2011) ノリの栄養塩取り込み—ノリは間欠的な栄養塩供給を利用できるか. 日水誌, **77**, 113.